

CERAMIC-COATED FILM, PRODUCTION OF CERAMIC-COATED FILM AND DEVICE THEREFOR

Patent Number: JP7243019
Publication date: 1995-09-19
Inventor(s): UYAMA HARUO
Applicant(s): TOPPAN PRINTING CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7243019
Application Number: JP19940037050 19940308
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C14/02; C23C14/06; C23C16/02; C23C16/30; C23C16/50; C23C28/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To produce a ceramic-coated film excellent in adhesion to a base film and capable of being previously destaticized without affecting the formation of a ceramic thin film by using this device.
CONSTITUTION:An adsorbed molecule layer consisting of a polar molecule is formed on the surface of a base film 2 consisting of a high molecular material, and then a ceramic thin film of metal or metallic compd. is formed on the adsorbed molecule layer. Consequently, the discharge is prevented by the formed adsorbed molecule layer, the ceramic having reacted with the adsorbed molecule is diffused by the collision of a gaseous metal or metallic compd. when the film is formed, and the adhesion of the of the ceramic thin film layer is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - l2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-243019

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/02	8414-4K		
	14/06	Z 8414-4K		
	16/02			
	16/30			
	16/50			

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-37050

(22) 出願日 平成6年(1994)3月8日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 宇山 晴夫

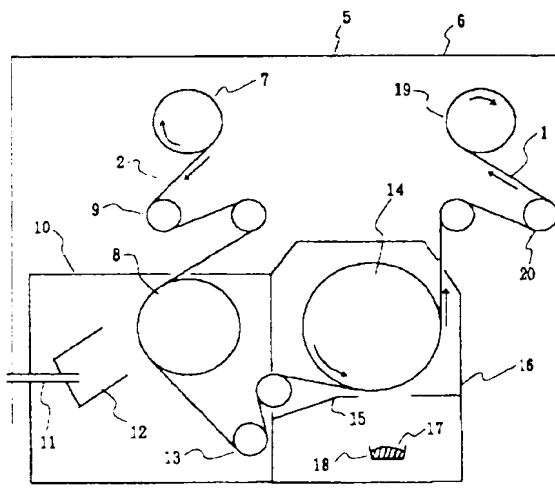
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 セラミック被覆フィルム及びセラミック被覆フィルムの製造方法並びにその製造装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、セラミック薄膜層の形成に影響を与えることなく、基材フィルムとの密着性に優れ、かつ帯電を事前に除去可能なセラミック被覆フィルム及びセラミック被覆フィルムの製造方法並びにその製造装置を提供する。

【構成】 高分子材料からなるフィルム基材面上に極性分子からなる吸着分子層を設けた後、吸着分子層上に金属あるいは金属化合物のセラミック薄膜を形成することにより、吸着分子層の形成による帯電を除去防止するとともに、吸着分子層にセラミック薄膜を形成する際の気相状態の金属或いは金属化合物の衝突により、吸着分子と反応したセラミックが拡散状態に形成されこれによりセラミック薄膜層の密着性を向上させている。



真空中で処理を行なう場合は前処理工程で用いられる物質が装置内の真空度を乱し、気相中に不純物が混入するため、形成されたセラミック薄膜層が均一な構成とならず、上述した各種用途での高機能フィルムの機能の低下をもたらす問題があった。

【0007】そこで本発明は、セラミック薄膜層の形成に影響を与えることなく、基材フィルムとの密着性に優れ、かつ帯電を事前に除去可能なセラミック被覆フィルム及びセラミック被覆フィルムの製造方法並びにその製造装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、請求項1記載の発明は、金属あるいは金属化合物からなるセラミック薄膜を積層してなるセラミック被覆フィルムにおいて、高分子フィルム基材面上に極性分子からなる吸着分子と反応した金属あるいは金属化合物が拡散状態に形成されてなる密着機能層、金属あるいは金属化合物のセラミック薄膜が順次積層してなることを特徴とするセラミック被覆フィルムである。

【0009】請求項2記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルムにおいて、極性分子が水分子であることを特徴とする。

【0010】請求項3記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルムにおいて、極性分子がアンモニアであることを特徴とする。

【0011】請求項4記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルムにおいて、極性分子が前記高分子フィルムと反応しない有機物であることを特徴とする。

【0012】請求項5記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルムにおいて、極性分子が窒素及び水素などの無極性分子の混合ガスを極性化してなるガスであることを特徴とする。

【0013】請求項6記載の発明は、金属あるいは金属化合物からなるセラミック薄膜を積層してなるセラミック被覆フィルムの製造方法において、高分子フィルム基材面上に極性分子からなる吸着分子層を設け、吸着分子層上に金属あるいは金属化合物のセラミック薄膜を形成することを特徴とするセラミック被覆フィルムの製造方法である。

【0014】請求項7記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルム製造方法において、極性分子が水分子であることを特徴とする。

【0015】請求項8記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルム製造方法において、極性分子がアンモニアであることを特徴とする。

【0016】請求項9記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルム製造方法において、極性分子が前記高分子フィルムと反応しない有機物であることを特

徴とする。

【0017】請求項10記載の発明は、請求項1に記載のセラミック被覆フィルム製造方法において、極性分子が窒素及び水素などの無極性分子の混合ガスを極性化してなるガスであることを特徴とする。

【0018】請求項11記載の発明は、基材フィルム上に金属あるいは金属酸化物など金属化合物からなるセラミック薄膜を積層してなるセラミック被覆フィルムの製造装置において、少なくとも吸着分子を生成する吸着分子生成手段と、基材フィルムに吸着分子を接触させ、基材フィルム上に吸着分子層を形成する吸着分子層形成装置と、セラミックを気相析出し吸着分子層上にセラミック薄膜を形成するセラミック薄膜形成装置とからなることを特徴とするセラミック被覆フィルムの製造装置である。

【0019】請求項12記載の発明は、請求項11に記載のセラミック被覆フィルム製造装置において、吸着分子層形成装置はセラミック薄膜形成装置と独立して設けられていることを特徴とする。

【0020】請求項13記載の発明は、請求項11に記載のセラミック被覆フィルム製造装置において、吸着分子は極性分子であることを特徴とする。

【0021】

【作用】あらかじめ基材フィルムの表面に極性分子を低湿で、真空中において吸着させると、極性分子は基材フィルム表面に物理吸着している状態であり、ある程度の自由度を有し、かつプロトンによるイオン伝導性を示すことから $10^8 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗を保持することができ、これにより基材フィルムの帯電除去が可能となる。さらにセラミック薄膜形成時の基材フィルム方向にイオン或いは電子などの荷電粒子を構成的に引き寄せることができ、これによりガスバリア性など機能性に優れたセラミック薄膜が形成できる。

【0022】また、セラミック薄膜形成時には基材フィルム表面に吸着した極性分子に、気相状態化により運動エネルギーを有する金属或いは金属化合物の粒子或いは分子が衝突するため、セラミック薄膜層の密着性が向上する。すなわち、フィルム基材表面の水分子やアンモニア分子などの吸着分子に金属或いは金属化合物の粒子或いは分子が衝突し、単分子か或いはそれに近い分子レベルでの酸化物質層、或いは窒化物層で形成される機能層がフィルム基材表面に形成される。このように吸着分子が消費され、フィルム基材表面とセラミック薄膜層との中間に、上記の機能層が形成されることからセラミック薄膜層のフィルム基材への密着性は向上する。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。図1は本発明の金属あるいは金属化合物からなるセラミック薄膜を積層してなるセラミック被覆フィルムの構成を説明する説明図であり、図2は本発明のセラミ

10

20

30

40

50

が配置されており、巻き取りロール19とクーリングローラー14との間にフィルム基材2を円滑に誘導するガイドロール20が設けられている。

【0032】吸着分子は上記の物質から物性に応じて適宜選択することができ、セラミック薄膜4の形成手段も真空蒸着法以外にも上記した手段から適宜選択することができる。

【0033】この装置5を用いて真空蒸着法によりセラミック薄膜形成を行う場合には、真空容器6内の真空排気を行った後、吸着ガスを吸着ガス導入口11から真空容器6内の吸着分子層形成装置10に導入し、フィルム基材2を各ロールを介して所定の速度で走行させながら吸着分子層を形成し、セラミック薄膜形成装置16では加熱源により蒸着材料17が加熱・気化され、フィルム2基材の吸着分子層上にセラミック薄膜が析出する。

【0034】さらに本発明の具体的な実施例について詳述する。

<実施例>厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人 NS)をフィルム基材2として、クーリングローラーにより裏面を冷却し、吸着分子層を形成した後、アルミニウムを蒸着形成した。

【0035】詳細に説明すると、図2に示すセラミック被覆フィルムの製造装置5に装着されたフィルム基材2は、巻出しロール7から巻き出されガイドロール9を経てクーリングローラー8により冷却され、吸着ガスを水*

*分子、アンモニア分子、イソプロピルアルコール分子、或いは窒素-水素混合ガスとし、それぞれマイクロ波放電によりプラズマ化し生成した窒素-水素分子を-50~-100℃の温度でフィルム基材2の表面に吸着させ、吸着分子層を形成した後、ガイドロール13を経てクーリングローラー14により再び冷却され、抵抗加熱方式で蒸着源17を加熱し気化したアルミニウムを700Åの厚さに蒸着し、さらに、このアルミニウム被覆フィルムをガイドロール20を経て巻き取りロール19に巻き取った。

【0036】次に、作製したアルミニウム被覆フィルムを評価するために、250 μ m平方あたりのピンホール数の測定と、酸素透過率の測定とを行った。その結果は、表1に示す。なお、表では、ピンホール数を、1m平方あたりの数に換算し直してある。何れの吸着ガスの場合においても密着性、酸素透過率ともに良好であった。

【0037】<比較例>厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムに、吸着分子層を形成することなく、実施例と同様に基材フィルムの片面にアルミニウム蒸着し、アルミニウム被覆フィルムを作製した。そして、実施例と同様に、ピンホール数の測定と酸素透過率の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	吸着分子	1mm ² あたりの ピンホール数(個)	酸素透過率 (cc/m ² /day)	密着性 (*)
実施例	水分子	19	0.5	◎
	アンモニア	20	0.5	◎
	イソプロピルアルコール	17	0.4	◎
	窒素-水素分子	19	0.5	◎
比較例	なし	72	0.7	○

*: 密着性は粘着テープによる剥離試験で評価した。

◎: 良好 ○: おずかに剥離

【0039】表1に示すように、蒸着前にフィルム基材に吸着分子層を形成し作製された実施例のアルミニウム被覆フィルムは、フィルム基材に吸着分子層を形成しないで作製された比較例のアルミニウム被覆フィルムと比較して、ピンホール数が70%以下に減少し、酸素透過率が80%以下に減少した。

【0040】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、セラミック被覆フィルムのピンホールやクラックの原因とされてきた高分子材料からなるフィルム基材の帯電を効果的に除去してから、金属あるいは金属化合物からなるセ

ラミック薄膜を形成するため、フィルム基材の帯電に起因するピンホール、クラックの数が著しく減少し、被覆フィルムの酸素バリア特性を向上させることができる。また蒸着被覆の場合には、蒸着の前工程で吸着分子層を形成することで、蒸着時に発生し易い二次電子などによる基材フィルムの帯電を軽減或いは除去することができる。

【0041】さらにフィルム基材表面に薄膜形成の早い段階で酸化物質層や窒化物層などの強密着性の密着機能層の形成により、金属或いは金属化合物などのセラミック薄膜のフィルム基材への密着性の向上がなされるもので

(117018C)

Teilübersetzung

(Offenlegung)

Entgegenhaltung 4:

JP Pat.-Offenlegung Nr. 06-053143 vom 25.02.1994

Anmeldung Nr. 04-203510 vom 30.07.1992

Anmelder: Rohm K.K., Kyoto, Japan

Titel: Verfahren zur Herstellung eines Verbundoxid-Dünnsfilms

Ausführliche Erläuterung der Erfindung (Auszug):

.....

[0023]

Der vorliegende Verbundoxid-Dünnsfilm wird mit der in Fig. 1 schematisch dargestellten CVD-Vorrichtung 2 hergestellt. Wie in Fig. 2 gezeigt, wird ein Substrat 6 vorbereitet, welches auf der oberen Seite einen Siliciumoxidfilm 4 aufweist. Das Substrat 6 wird gemäß Fig. 1 auf die CVD-Vorrichtung 2 aufgelegt.

[0024]

Anschließend werden als Ausgangsstoffe eine Bleidiisopropoxid-Lösung 7 (Alkoxyd des Bleis), eine Titanetetrapropoxid-Lösung 9 (Alkoxyd des Titans) und eine Zirkoniumtetraisopropoxid-Lösung 11 (Alkoxyd des Zirkoniums), welche sämtlich in einem Thermostat 15 auf konstanter Temperatur gehalten sind, unter Erwärmung jeweils unter Zuhilfenahme von Argongas in eine Reaktionskammer 8 eingeführt. Gleichzeitig wird Wasserdampf aus einem Dampferzeuger 10 in die Reaktionskammer 8 eingeführt.

Dabei werden die Mengen der einzelnen Ausgangsstoffe mittels der Ventile 12, 14 und 16 derart geregelt, daß das Verhältnis $Pb:Zr:Ti = 1:0.58:0.48$ beträgt. Die Argongasmengen können durch die Massenflußkontroller (MFC) 18, 20 und 22 geregelt werden. Die Wasserdampfmenge wird durch einen Kontroller 24 derart geregelt, daß sie 5 bis 70 %, bezogen auf die Summe der berechneten Oxidmengen der Ausgangsstoffe, beträgt.

[0025]

Andererseits werden in der Reaktionskammer 8, welche zunächst mit einer Rotationspumpe (P.R.) 42 auf ca. 1 bis 10 Torr evakuiert wurde, die als Gase eingeführten Ausgangsstoffe mit dem Wasserdampf polykondensiert und Precursoren in der Gasphase erzeugt. Anschließend werden die Precursoren an das durch eine IR-Lampe 44 auf 650°C beheizte Substrat angelagert, wodurch ein kristalliner PZT-Dünnsfilm 28 gebildet wird.

.....

Fig. 1: schematische Ansicht der CVD-Vorrichtung für die Herstellung des Verbundoxid-Dünnsfilms.

Bezugsziffern in Fig. 1:

2 ... CVD-Vorrichtung	6 ... Substrat
7 ... Bleidiisopropoxid-Lösung	8 ... Reaktionskammer
9 ... Titanetetrapropoxid-Lösung	10 ... Dampferzeuger
11 ... Zirkoniumtetraisopropoxid-Lösung	
12, 14, 16 ... Ventile	15 ... Thermostat
18, 20, 22 ... Massenflußkontroller (MFC)	
24 ... Kontroller	28 ... PZT-Dünnsfilm

42 ... Rotationspumpe (R.P.)

44 ... IR-Lampe